24. 6. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００３年　６月２７日

出願番号
Application Number: 特願２００３－１８５１２０

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００３－１８５１２０]

出願人
Applicant(s): ＴＤＫ株式会社

RECEIVED
12 AUG 2004
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

２００４年　７月２９日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川洋

出証番号　出証特２００４－３０６７０１９

【書類名】　特許願
【整理番号】　P-05536
【提出日】　平成15年 6月27日
【あて先】　特許庁長官　殿
【国際特許分類】　H01F 1/08
C22C 38/00
【発明者】
【住所又は居所】　東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ＴＤＫ株式会社内
【氏名】　日▲高▼　徹也
【発明者】
【住所又は居所】　東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ＴＤＫ株式会社内
【氏名】　岡田　宏成
【発明者】
【住所又は居所】　東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ＴＤＫ株式会社内
【氏名】　坂元　一也
【特許出願人】
【識別番号】　000003067
【氏名又は名称】　ＴＤＫ株式会社
【その他】　平成１５年０６月２７日付けで名称変更届を提出しております。
【代理人】
【識別番号】　100100077
【弁理士】
【氏名又は名称】　大場　充

【手数料の表示】

【予納台帳番号】　085823

【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　要約書　1

【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　希土類永久磁石

【特許請求の範囲】

【請求項１】　Ｒ：２７．０～３２．０ｗｔ％（ただし、ＲはＹを含む希土類元素の１種又は２種以上）、Ｂ：０．５～２．０ｗｔ％、Ｏ：２５００ｐｐｍ以下、Ｃ：１５００ｐｐｍ以下、Ｎ：２００～１５００ｐｐｍ、残部実質的にＦｅからなる組成を有する焼結体からなり、

その表層部に１０００ｐｐｍ以上の水素濃度を有する厚さが３００μｍ未満（ゼロを含まず）の水素高濃度層が形成されていることを特徴とする希土類永久磁石。

【請求項２】　前記水素高濃度層の厚さが２００μｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載の希土類永久磁石。

【請求項３】　前記焼結体は、$R_2Fe_{14}B$結晶粒からなる主相と、この主相よりもＲを多く含む粒界相とを少なくとも含み、

前記主相の総面積に対し、結晶粒径が１０μｍ以下の主相結晶粒の面積の和が９０％以上、結晶粒径が２０μｍ以上の主相結晶粒の面積の和が３％以下であることを特徴とする請求項１又は２に記載の希土類永久磁石。

【請求項４】　前記水素高濃度層を介して保護膜が被覆されていることを特徴とする請求項１～３に記載の希土類永久磁石。

【請求項５】　Ｎｂ：０．１～２．０ｗｔ％、Ｚｒ：０．０５～０．２５ｗｔ％、Ａｌ：０．０２～２．０ｗｔ％、Ｃｏ：０．３～５．０ｗｔ％及びＣｕ：０．０１～１．０ｗｔ％の１種又は２種以上を含む請求項１～４のいずれかに記載の希土類永久磁石。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、Ｒ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石の耐蝕性の向上に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

希土類永久磁石の中でもＲ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石は、磁気特性に優れていること、主成分であるＮｄが資源的に豊富で比較的安価であることから、各種電気機器に使用されている。

ところが、優れた磁気特性を有するＲ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石にもいくつかの解消すべき技術的な課題がある。その一つが耐蝕性である。つまり、Ｒ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石は、主構成元素であるＲ及びＦｅが酸化されやすい元素であるために耐蝕性が劣るのである。

【０００３】

Ｒ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石を構成する相の一つである粒界相（Ｒリッチ相と呼ばれる）が腐食の基点となっている。したがって、Ｒ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石の耐蝕性を改善する一つの方策として、Ｒ量を低減することによりＲリッチ相の量を低減しかつ微細化することが考えられる。

ところが、Ｒ量を低減すると磁気特性の低下をもたらす。Ｒ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石は、数ミクロンの微細な合金粉末を成形、焼結する粉末冶金法により製造するのが一般的であるが、この合金粉末は科学的に非常に活性なＲを相当量含んでいるために製造過程で酸化してしまう。その結果、磁気特性発現のために有効なＲ量が減少し、磁気特性、特に保磁力の低下が見過ごせなくなる。したがって、Ｒ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石は、比較的多量、例えば３１ｗｔ％以上のＲを含むように設定されている例が多い。

【０００４】

以上の問題点に対して、特許文献１（特許第３１７１４２６号公報）は、重量百分率でＲ（ＲはＹを含む希土類元素のうちの１種又は２種以上）２７．０～３１．０％，Ｂ：０．５～２．０％，Ｎ：０．０２～０．１５％，Ｏ：０．２５％以下，Ｃ：０．１５％以下，残部Ｆｅの組成を有することにより耐蝕性が向上しており、かつ保磁力（ｉＨｃ）が１３．０ｋＯｅ以上である焼結型永久磁石を提案している。また、特許文献２（特許第２９６６３４２号公報）は、重量百分率でＲ（ＲはＹを含む希土類元素のうちの１種又は２種以上）２７．０～３１．０％，Ｂ：０．５～２．０％，Ｎ：０．０２～０．１５％，Ｏ：０．２５％以下，

Ｃ：０．１５％以下，残部Ｆｅの組成を有し、磁石主相結晶粒の総面積に対し、結晶粒径が１０μｍ以下の主相結晶粒の面積の和が８０％以上、結晶粒径が１３μｍ以上の主相結晶粒の面積の和が１０％以下である焼結型永久磁石を提案している。

【０００５】

特許文献１の提案は、特定範囲量の希土類量と特定量以下の酸素量と炭素量のＲ－Ｆｅ－Ｂ系焼結型永久磁石において、その含有窒素量を特定範囲量とすることによって、耐蝕性が改善されるとともに実用的な高い磁気特性も得られることを見出したことに基づいている。また、特許文献２の提案は、さらに磁石主相結晶粒径を特定値以下とすることによって、耐蝕性がさらに向上することを見出したことに基づいている。

【０００６】

【特許文献１】

特許第３１７１４２６号公報

【特許文献２】

特許第２９６６３４２号公報

【特許文献３】

特開２００１－１３５５１１号公報

【特許文献４】

特開２００１－２１０５０４号公報

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

Ｒ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石は、その表面に電解メッキ等による保護膜を形成している。したがって、Ｒ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石の耐蝕性は、保護膜が形成された状態で検討されるべきである。

したがって本発明は、磁気特性を劣化させることなく保護膜が形成されたＲ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石の耐蝕性を向上することを目的とする。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明は、Ｒ：２７．０～３２．０ｗｔ％（ただし、ＲはＹを含む希土類元素の１種又は２種以上、Ｂ：０．５～２．０ｗｔ％、Ｏ：２５００ｐｐｍ以下、Ｃ：１５００ｐｐｍ以下、Ｎ：２００～１５００ｐｐｍ、残部実質的にＦｅからなる組成を有する焼結体からなり、その表層部に１０００ｐｐｍ以上の水素濃度を有する厚さが３００μｍ未満（ゼロを含まず）の水素高濃度層が形成されていることを特徴とする希土類永久磁石である。水素高濃度層の厚さは、２００μｍ以下とすることが好ましく、より好ましくは１００μｍ以下とする。

【０００９】

本発明の希土類永久磁石において、前記焼結体は、$R_2Fe_{14}B$結晶粒からなる主相と、この主相よりもＲを多く含む粒界相とを少なくとも含み、前記主相の総面積に対し、結晶粒径が１０μｍ以下の主相結晶粒の面積の和が９０％以上、結晶粒径が２０μｍ以上の主相結晶粒の面積の和が３％以下とすることが耐蝕性及び磁気特性の点から望ましい。

また本発明の希土類永久磁石において、前記水素高濃度層を介して保護膜を被覆することができる。この保護膜は、例えば電解Ｎｉメッキとする。

【００１０】

本発明の希土類永久磁石において、Ｎｂ：０．１～２．０ｗｔ％、Ｚｒ：０．０５～０．２５ｗｔ％、Ａｌ：０．０２～２．０ｗｔ％、Ｃｏ：０．３～５．０ｗｔ％及びＣｕ：０．０１～１．０ｗｔ％の１種又は２種以上を含むことが望ましい。

なお、本発明の希土類永久磁石は、前記水素高濃度層を除く領域の水素含有量は概ね１～５０ｐｐｍの範囲にある。

【００１１】

【発明の実施の形態】

以下、本発明による希土類永久磁石について詳細に説明する。

＜化学組成＞

本発明の希土類永久磁石は、希土類元素（Ｒ）を２７．０～３２．０ｗｔ％含有する。

ここで、希土類元素は、Ｙを含む希土類元素（Ｌａ，Ｃｅ，Ｐｒ，Ｎｄ，Ｓｍ

，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｄｙ，Ｈｏ，Ｅｒ，Ｙｂ及びＬｕ）の１種又は２種以上である。希土類元素の量が２７．０ｗｔ％未満であると、軟磁性を持つα－Ｆｅなどが析出し、保磁力が著しく低下する。また、２７．０ｗｔ％未満では、焼結性が劣ってくる。一方、希土類元素が３２．０ｗｔ％を超えるとＲリッチ相の量が多くなることにより耐蝕性が劣化するとともに、主相である$R_2T_{14}B$結晶粒の体積比率が低下し、残留磁束密度が低下する。したがって、希土類元素の量は２７．０～３２．０ｗｔ％とする。望ましい希土類元素の量は２８．０～３２．０ｗｔ％、さらに望ましい希土類元素の量は２９．０～３１．０ｗｔ％である。

【００１２】

Ｒの中ではＮｄやＰｒが最も磁気特性のバランスが良いことと、資源的に豊富で比較的安価であることから、希土類元素としての主成分をＮｄやＰｒとすることが好ましい。またＤｙやＴｂは異方性磁界が大きく、保磁力を向上させる上で有効である。よって、希土類元素としてＮｄやＰｒ及びＤｙやＴｂを選択し、ＮｄやＰｒ及びＤｙやＴｂの合計を２７．０～３２．０ｗｔ％とすることが望ましい。ＤｙやＴｂは、残留磁束密度及び保磁力のいずれを重視するかによって上記範囲内においてその量を定めることが望ましい。つまり、高い残留磁束密度を得たい場合にはＤｙとＴｂの合計量を０．１～４．０ｗｔ％とし、高い保磁力を得たい場合にはＤｙとＴｂの合計量を４．０～１２．０ｗｔ％とすることが望ましい。

【００１３】

また、本発明の希土類永久磁石は、ホウ素（Ｂ）を０．５～２．０ｗｔ％含有する。Ｂが０．５ｗｔ％未満の場合には高い保磁力を得ることができない。ただし、Ｂが２．０ｗｔ％を超えると残留磁束密度が低下する傾向がある。したがって、上限を２．０ｗｔ％とする。望ましいＢの量は０．５～１．５ｗｔ％、さらに望ましいＢの量は０．９～１．１ｗｔ％である。

【００１４】

本発明の希土類永久磁石は、酸素（Ｏ）の含有量を２５００ｐｐｍ以下とする。Ｏ含有量が２５００ｐｐｍを超える場合には、希土類元素の１部が酸化物を形成する傾向が強くなり、磁気的に有効な希土類元素が減少して保磁力が低下する

。Ｏの含有量は、２０００ｐｐｍ以下とすることが望ましく、１５００ｐｐｍ以下とすることがさらに望ましい。

また、本発明の希土類永久磁石は、炭素（Ｃ）の含有量を１５００ｐｐｍ以下とする。Ｃの量が１５００ｐｐｍを超える場合には、希土類元素の１部が炭化物を形成し、磁気的に有効な希土類元素が減少して保磁力が低下する。Ｃ量は、１２００ｐｐｍ以下とすることが望ましく、１０００ｐｐｍ以下とすることがさらに望ましい。

【００１５】

本発明の希土類永久磁石は、窒素（Ｎ）の含有量を２００～１５００ｐｐｍとする。焼結体中のＮ量を上記範囲とすることによって、優れた耐蝕性と高い磁気特性を両立させることができる。Ｎ含有量は２００～１０００ｐｐｍとすることが望ましい。

【００１６】

本発明の希土類永久磁石は、Ｎｂ：０．１～２．０ｗｔ％、Ｚｒ：０．０５～０．２５ｗｔ％、Ａｌ：０．０２～２．０ｗｔ％、Ｃｏ：０．３～５．０ｗｔ％及びＣｕ：０．０１～１．０ｗｔ％の１種又は２種以上の含有を許容する。これらは、Ｆｅの一部を置換する元素として位置付けられている。

Ｎｂは低酸素の焼結体を得る際に結晶粒の成長を抑制し、保磁力向上の効果を有する。Ｎｂは過剰に添加しても焼結性には影響を与えないが、残留磁束密度の低下が顕著となる。したがって、Ｎｂの含有量は０．１～２．０ｗｔ％とする。望ましいＮｂの含有量は０．３～１．５ｗｔ％、さらに望ましいＮｂの含有量は０．３～１．０ｗｔ％である。

ＺｒはＲ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石の着磁特性向上を図るために有効である。また、Ｒ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石の磁気特性を向上するために酸素含有量を低減する際に、焼結過程での結晶粒の異常成長を抑制する効果を発揮し、焼結体の組織を均一かつ微細にする。したがって、Ｚｒは酸素量が低い場合にその効果が顕著になる。しかし、Ｚｒを過剰に添加すると焼結性を低下させる。Ｚｒの望ましい量は０．０５～０．２０ｗｔ％である。

【００１７】

Ａｌは保磁力の向上に効果がある。また、高い保磁力を得ることのできる時効処理の温度範囲を拡大する効果を有している。また、本発明の希土類永久磁石を後述する混合法によって製造する場合に、高Ｒ合金に添加すると粉砕性を向上することができる。しかし、Ａｌの過剰な添加は残留磁束密度の低下を招くため、０．０２～２．０ｗｔ％とする。望ましいＡｌの含有量は０．０５～１．０ｗｔ％、さらに望ましいＡｌの含有量は０．０５～０．５ｗｔ％である。

Ｃｏはキュリー温度の向上及び耐蝕性の向上に効果がある。また、Ｃｕと複合添加することにより、高い保磁力が得られる時効処理温度範囲が拡大するという効果をも有する。しかし、過剰の添加は保磁力の低下を招くとともに、コストを上昇させるため、０．３～５．０ｗｔ％とする。望ましいＣｏの含有量は０．３～３．０ｗｔ％、さらに望ましいＣｏの含有量は０．３～１．０ｗｔ％である。

ＣｕはＡｌと同様に保磁力の向上に効果がある。Ａｌよりも少量で保磁力向上の効果があり、かつ効果が飽和する量がＡｌよりも低い点がＡｌとの相違点である。Ｃｕの過剰な添加は残留磁束密度の低下を招くため、０．０１～１．０ｗｔ％とする。望ましいＣｕの含有量は０．０１～０．５ｗｔ％、さらに望ましいＣｕの含有量は０．０２～０．２ｗｔ％である。

本発明の希土類永久磁石において、Ｃｏ、Ａｌ及びＣｕは、Ｃｏ＋Ａｌ＋Ｃｕ≦１．０ｗｔ％で、かつＣｏ含有量＞Ａｌ含有量＞Ｃｕ含有量、の条件を満足して含有されることが、Ａｌ及びＣｕ添加による残留磁束密度の低下を避けつつ、高い保磁力を発現させる上で望ましい。

上記元素以外の元素を含有することを本発明は許容する。例えば、Ｇａ、Ｂｉ、Ｓｎを適宜含有することが本発明にとって望ましい。Ｇａ、Ｂｉ、Ｓｎは保磁力の向上と保磁力の温度特性向上に効果がある。ただし、これらの元素の過剰な添加は残留磁束密度の低下を招くため、０．０２～０．２ｗｔ％とすることが望ましい。また、例えば、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ｓｂ、Ｇｅ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ｈｆの１種又は２種以上を含有させることもできる。

【００１８】

＜組織＞

本発明の希土類永久磁石は、よく知られているように、$R_2Fe_{14}B$結晶粒か

らなる主相と、この主相よりもＲを多く含む粒界相とを少なくとも含む焼結体から構成される。

本発明の希土類永久磁石は、磁石主相の総面積に対し、結晶粒径が１０μｍ以下の主相結晶粒の面積の和を９０％以上、結晶粒径が２０μｍ以上の主相結晶粒の面積の和を３％以下とする。希土類永久磁石の耐蝕性は、結晶粒依存性があり、上記範囲とすることにより優れた耐蝕性を確保することができる。また、粗大な結晶粒を含まないことは、磁気特性、特に保磁力（ＨｃＪ）及び角型比（Ｈｋ／ＨｃＪ）を確保する上でも望ましい。なお、角型比（Ｈｋ／ＨｃＪ）は磁石性能の指標となるものであり、磁気ヒステリシスループの第２象限における角張の度合いを表す。またＨｋは、磁気ヒステリシスループの第２象限において、磁束密度が残留磁束密度の９０％になるときの外部磁界強度である。

主相の結晶粒径を上記の規定範囲にするためには、種々の方法を採用することができるが、所定の平均粒度や粒度分布を持つ微粉末を用いることが重要である。また、焼結を比較的低温度で長時間かけて行なうことも有効である。

【００１９】

＜水素高濃度層＞

本発明の希土類永久磁石は、その表層部に水素が高濃度の層が存在する。この水素高濃度層は、水素を１０００ｐｐｍ以上含んでいる。水素高濃度層が存在することにより耐蝕性が向上するが、この層の厚さが３００μｍ以上になると水素高濃度層が存在しない場合と耐蝕性が同等になる。したがって本発明では、水素高濃度層の厚さを３００μｍ未満（０を含まず）とする。望ましい水素高濃度層の厚さは１０～２００μｍ、さらに望ましい水素高濃度層の厚さは１０～５０μｍである。

【００２０】

水素高濃度層を設けることによる耐蝕性の向上効果は、本発明による希土類永久磁石の表面に耐蝕性皮膜が形成されている場合に明確になる。つまり、本発明の希土類永久磁石はその表面にＮｉメッキ等の保護膜を有する場合、保護膜が水素高濃度層を介して希土類永久磁石を被覆する。この水素高濃度層はその表面に凹凸が形成されており、希土類永久磁石と保護膜との密着性を改善することによ

り耐蝕性を向上させているものと解される。ただし、高温、高湿環境下においては、水素高濃度層からの水素ガスの発生により保護膜に膨れが生じる可能性がある。これが、水素高濃度層の厚さが厚くなると耐蝕性が劣化する原因と理解している。

【００２１】

水素高濃度層の厚さは、電解メッキにより保護膜を形成する場合には、その電流密度を調整すればよい。具体的には、メッキ時の電流密度を低く設定することにより水素高濃度層の厚さを薄くすることができ、逆に電流密度を高く設定することにより水素高濃度層の厚さを厚くすることができる。水素高濃度層は、以上のように電解メッキにより形成することができるが、保護膜形成の前処理として行うことのある酸によるエッチングによっても形成することができる。したがって、本発明は酸によるエッチングを行った後に電解メッキ以外の保護膜を形成することを包含している。

【００２２】

ところで、特許文献３（特開２００１－１３５５１１号公報）には、磁石素材及び保護膜に含まれる水素量を規制することにより減磁曲線の角形性の低下を防止する技術が開示されている。また、特許文献４（特開２００１－２１０５０４号公報）には、メッキの水素含有量を規制することにより耐蝕性を向上する技術が開示されている。しかし、特許文献３及び４には、本発明の水素高濃度層、さらには水素高濃度層を制御することによる耐蝕性改善効果については開示、示唆するところがない。

【００２３】

＜保護膜＞

本発明は以上のように、その表面に電解メッキによる保護膜を形成することができる。保護膜の材質としては、Ｎｉ、Ｎｉ－Ｐ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｒ、Ｓｎ、Ａｌのいずれかを用いることができるし、他の材質を用いることもできる。また、これらの材質を複層として被覆することもできる。

電解メッキによる保護膜は本発明の典型的な形態であるが、他の手法による保護膜を設けることもできる。ただし、水素高濃度層の存在が前提である。他の手

法による保護膜としては、無電解メッキ、クロメート処理をはじめとする化成処理及び樹脂塗装膜のいずれか又は組み合せが実用的である。

保護膜の厚さは、磁石素体のサイズ、要求される耐蝕性のレベル等によって変動させる必要があるが、１～１００μｍの範囲で適宜設定すればよい。望ましい保護膜の厚さは１～５０μｍである。

【００２４】

＜製造方法＞

次に、本発明によるＲ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石の好適な製造方法について説明する。

【００２５】

原料合金は、真空又は不活性ガス、好ましくはＡｒ雰囲気中でストリップキャスティング、その他公知の溶解法により作製することができる。$R_2Fe_{14}B$結晶粒を主体とする合金（低Ｒ合金）と、低Ｒ合金よりＲを多く含む合金（高Ｒ合金）とを用いる所謂混合法で本発明にかかる希土類永久磁石を製造する場合も同様である。混合法の場合には、低Ｒ合金には、希土類元素、Ｆｅ、Ｃｏ及びＢの他に、Ｃｕ及びＡｌを含有させることができる。また、高Ｒ合金には、希土類元素、Ｆｅ、Ｃｏ及びＢの他に、Ｃｕ及びＡｌを含有させることができる。

【００２６】

原料合金は粉砕工程に供される。混合法による場合には、低Ｒ合金及び高Ｒ合金は別々に又は一緒に粉砕される。粉砕工程には、粗粉砕工程と微粉砕工程とがある。まず、原料合金を、粒径数百μｍ程度になるまで粗粉砕する。粗粉砕は、スタンプミル、ジョークラッシャー、ブラウンミル等を用い、不活性ガス雰囲気中にて行なうことが望ましい。粗粉砕に先立って、原料合金に水素を吸蔵させた後に放出させることにより粉砕を行なうことが効果的である。この水素粉砕を粗粉砕と位置付けて、機械的な粗粉砕を省略することもできる。

【００２７】

粗粉砕工程後、微粉砕工程に移る。微粉砕には主にジェットミルが用いられ、粒径数百μｍ程度の粗粉砕粉末を、平均粒径２．５～６μｍ、好ましくは３～５μｍとする。微粉末の平均粒径を上記範囲とすることは、結晶粒径が１０μｍ以

下の主相結晶粒の面積の和を９０％以上、結晶粒径が２０μｍ以上の主相結晶粒の面積の和を３％以下とする上で望ましい。ジェットミルは、高圧の不活性ガスを狭いノズルより開放して高速のガス流を発生させ、この高速のガス流により粗粉砕粉末を加速し、粗粉砕粉末同士の衝突やターゲットあるいは容器壁との衝突を発生させて粉砕する方法である。

本発明の希土類永久磁石は、Ｏ含有量を２５００ｐｐｍ以下に規制するが、そのために、ジェットミルにおける微粉末のＯ含有量の増加を抑制する必要がある。しかも、Ｎ含有量を本発明の範囲内に制御することを考慮すると、ジェットミルで用いる不活性ガスをＮを主体とするものにすればよい。例えば、不活性ガスをＮガスとするか、又はＮガスとＡｒガスとの混合ガスとすればよい。

【００２８】

混合法による場合、２種の合金の混合のタイミングは限定されるものではないが、微粉砕工程において低Ｒ合金及び高Ｒ合金を別々に粉砕した場合には、微粉砕された低Ｒ合金粉末及び高Ｒ合金粉末とを窒素雰囲気中で混合する。低Ｒ合金粉末及び高Ｒ合金粉末の混合比率は、重量比で８０：２０～９７：３程度とすればよい。低Ｒ合金及び高Ｒ合金を一緒に粉砕する場合の混合比率も同様である。微粉砕時に、ステアリン酸亜鉛等の粉砕助剤を０．０１～０．３ｗｔ％程度添加することにより、次の磁場中成形時に配向性の高い微粉を得ることができる。

以上のようにして得られた微粉末は磁場中成形に供される。この磁場中成形は、９６０～１３６０ｋＡ／ｍ（１２～１７ｋＯｅ）の磁場中で、６８．６～１４７ＭＰａ（０．７～１．５ｔ／ｃｍ^2）前後の圧力で行なえばよい。

【００２９】

磁場中成形後、その成形体を真空又は不活性ガス雰囲気中で焼結する。焼結温度は、組成、粉砕方法、平均粒径と粒度分布の違い等、諸条件により調整する必要があるが、１０００～１１００℃で１～１０時間程度焼結すればよい。焼結条件も、結晶粒径が１０μｍ以下の主相結晶粒の面積の和を９０％以上、結晶粒径が２０μｍ以上の主相結晶粒の面積の和を３％以下とするための要素となる。焼結工程の前に成形体に含まれている粉砕助剤、ガスなどを除去する処理を行なってもよい。焼結後、得られた焼結体に時効処理を施すことができる。この工程は

、保磁力を制御する重要な工程である。時効処理を２段に分けて行なう場合には、８００℃近傍、６００℃近傍での所定時間の保持が有効である。８００℃近傍での熱処理を焼結後に行なうと、保磁力が増大するため、混合法においては特に有効である。また、６００℃近傍の熱処理で保磁力が大きく増加するため、時効処理を１段で行なう場合には、６００℃近傍の時効処理を施すとよい。

【００３０】

焼結体を得た後に、保護膜を形成する。保護膜の形成は、保護膜の種類に応じて公知の手法に従って行なえばよい。例えば、電解メッキの場合には、焼結体加工、バレル研磨、脱脂、水洗、エッチング（例えば硝酸）、水洗、電解メッキによる成膜、水洗、乾燥という常法を採用することができる。ここで、エッチング、電解メッキの条件を操作することにより、水素高濃度層の厚さを制御することができる。

【００３１】

次に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

＜第１実施例＞

所定の組成を有する薄帯状合金を、ストリップキャスト法で作製した。この薄帯状の合金に室温にて水素を吸蔵させた後、Ａｒ雰囲気中で脱水素を行なうことにより粗粉末を得た。

ジェットミルを用いてこの粗粉末を微粉砕した。微粉砕は、ジェットミル内をN_2ガスで置換した後に高圧N_2ガス気流を用いて行った。なお、この高圧N_2ガス中に含まれるO_2は実質的にゼロとみなすことができるレベルである。得られた微粉末の平均粒径は４．０μｍであった。なお、微粉砕を行なう前に粉砕助剤としてステアリン酸亜鉛を０．０１～０．１０ｗｔ％添加し、焼結体中の残留炭素量を制御した。

【００３２】

得られた微粉末を１２００ｋＡ／ｍ（１５ｋＯｅ）の磁場中で９８ＭＰａ（１．０ｔｏｎ／ｃｍ^2）の圧力で成形して成形体を得た。この成形体を真空中において、１０３０℃で４時間焼結した後に、急冷した。次いで得られた焼結体に８５０℃×１時間と５４０℃×１時間（ともにＡｒ雰囲気中）の２段時効処理を施

した。焼結体の組成を分析したところ、表１に示す結果が得られた。

得られた焼結体について磁石主相結晶の総面積に対する、結晶粒径が１０μｍ以下の主相結晶粒の面積の和、結晶粒径が２０μｍ以上の主相結晶粒の面積の和を測定し、その結果を表２に示した。

【００３３】

また、各焼結体の磁気特性を測定したところ、表２に示すような結果が得られた。

さらに、各焼結体を２０ｍｍ×２０ｍｍ×７ｍｍ（磁化容易軸方向）の寸法に加工後、その表面に厚さ１０μｍのＮｉメッキを施した。なお、Ｎｉメッキは前記常法にしたがって電解メッキにより形成した。なお、組成Ａによる焼結体については、電解メッキ時の電流密度を変えることで水素高濃度層の厚さを変化させた。また、水素高濃度層の厚さは、保護膜を剥離した後、素体表面を段階的に削り落とし、削り落とした粉の水素含有量と削り落とした厚さを対比することにより求めた。保護膜の剥離、素耐表面の段階的な削り落としは、不活性ガス雰囲気中で行った。

水素高濃度層の水素含有量の上限は、４０００ｐｐｍである。

次いでこの試料（各１００ケ）を２気圧、１２０℃、湿度１００％の条件に放置した。１５００時間後に試料を取り出して、目視により異常（メッキの膨れ、剥離の有無）の有無を確認した。その結果（異常が確認された個数）を表２に示す。

【００３４】

【表１】

	Nd (wt%)	Pr (wt%)	Dy (wt%)	Tb (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Zr (wt%)	Nb (wt%)	N (ppm)	O (ppm)	C (ppm)	Fe
組成 A	24.5	5.5	—	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	—	330	1520	290	bal.
組成 B	25.0	5.5	—	—	1.0	0.2	0.5	0.05	0.15	—	400	1010	200	bal.
組成 C	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.25	0.5	0.10	—	—	420	1800	490	bal.
組成 D	22.0	—	7.5	—	1.0	0.25	0.5	0.07	—	0.7	310	1640	710	bal.
組成 E	24.5	5.5	-	—	1.0	0.2	0.5	0.05	0.05	—	410	1220	310	bal.
組成 F	24.5	5.5	-	—	1.0	0.2	0.5	0.05	0.30	—	480	1150	350	bal.
組成 G	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	0.2	440	1430	320	bal.
組成 H	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	1.5	350	1090	290	bal.
組成 I	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	2.3	390	1310	380	bal.
組成 J	28.5	—	1.0	1.0	1.0	0.25	0.5	0.10	—	—	390	810	350	bal.

【００３５】

【表２】

試料No.	合金組成	耐蝕性評価		磁気特性			主相結晶粒	
		水素高濃度層厚さ[μm]	耐蝕性	Br [T]	HcJ [kA/m]	Hk/Hcj[%]	10μm以下 [%]	20μm以上 [%]
1	組成A	0	5/100	1.473	907	96.0	92	1
2		20	0/100					
3		40	0/100					
4		100	1/100					
5		160	2/100					
6		200	2/100					
7		250	4/100					
8		300	5/100					
9	組成B	45	0/100	1.460	945	97.5	97	0
10	組成C	20	0/100	1.431	2020	96.2	93	1
11	組成D	22	0/100	1.220	2325	98.3	95	0
12	組成E	40	0/100	1.475	879	94.9	94	1
13	組成F	20	0/100	1.461	922	92.8	97	0
14	組成G	20	0/100	1.324	2040	96.7	94	0
15	組成H	20	0/100	1.297	2115	97.3	96	0
16	組成I	20	0/100	1.259	2190	97.3	98	0
17	組成J	50	0/100	1.424	1405	98.1	94	0

【００３６】

表２より、水素高濃度層が存在しない場合に比べて水素高濃度層が２０μｍ、４０μｍと厚くなるにつれて耐蝕性が向上することがわかる。ただし、水素高濃度層が４０μｍを超え厚くなるにつれて耐蝕性が劣化し、厚さが３００μｍに達すると水素高濃度層が存在しない場合と耐蝕性が同程度になる。この結果より、保護膜としてのＮｉメッキを施した場合に、水素高濃度層が所定の厚さで存在することによって、耐蝕性を向上できることがわかった。

【００３７】

＜第２実施例＞

第１実施例と同様にして（但し、微粉砕を行う前に粉砕助剤としてオレイン酸アミドを０．０５～０．２０ｗｔ％添加）、表３に示す焼結体磁石を作製するとともに、耐蝕性の評価及び磁気特性の測定を実施した。また、同様に、磁石主相結晶の総面積に対する、結晶粒径が１０μｍ以下の主相結晶粒の面積の和、結晶粒径が２０μｍ以上の主相結晶粒の面積の和を測定した。その結果を表４に示す。

【００３８】

【表３】

試料No.	Nd (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Zr (wt%)	N (ppm)	O (ppm)	C (ppm)	Fe
18	30.5	1.0	0.2	0.5	0.1	0.2	890	1200	640	bal.
19							100	850	850	bal.
20							1800	950	650	bal.
21							530	3000	850	bal.
22							650	780	1800	bal.
23	32.8						780	890	870	bal.

【００３９】

【表４】

試料No.	耐蝕性評価		磁気特性			主相結晶粒	
	水素高濃度層厚さ[μm]	耐蝕性	Br [T]	HcJ [kA/m]	Hk/HcJ [%]	10μm以下 [%]	20μm以上 [%]
18	50	0/100	1.451	925	97.6	96	0
19	50	6/100	1.450	954	97.4	95	0
20	50	0/100	1.443	868	92.0	92	0
21	50	0/100	1.432	825	91.1	93	0
22	50	0/100	1.443	903	96.7	94	0
23	50	9/100	1.349	1085	96.2	92	0

【００４０】

表４に示すように、Ｎ含有量が１００ｐｐｍと低い試料Ｎｏ．１９は、試料Ｎｏ．１８に比べて耐蝕性が劣る。また、Ｎ含有量が１８００ｐｐｍと多い試料Ｎｏ．２０は保磁力が低くなっている。したがって、耐蝕性及び磁気特性を兼備するためには、Ｎ含有量を所定範囲に制御すべきである。

次に、Ｏ含有量が３０００ｐｐｍと多い試料Ｎｏ．２１及びＣ含有量が１８０

０ｐｐｍと多い試料Ｎｏ．２２は、ともに保磁力が試料Ｎｏ．１８よりも低い。したがって、磁気特性を確保するためには、Ｏ含有量及びＣ含有量を所定組成の範囲に制御すべきである。

さらに、Ｎｄ含有量が３２．８ｗｔ％と多い試料Ｎｏ．２３は、耐蝕性が著しく劣る。したがって、耐蝕性を確保するためには、Ｎｄ（希土類元素）含有量を可能な限り低めに設定することが望ましいことが確認された。

【００４１】

以上の実施例では、保護膜としてＮｉメッキを被覆した例について説明したが、前述した他の材質によるメッキ、あるいは他の方法による保護膜を被覆した場合にも本発明が有効であることはいうまでもない。

【００４２】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、磁気特性を劣化させることなく保護膜が施されたＲ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石の耐蝕性を向上することができる。

【書類名】　　要約書

【要約】

【課題】　磁気特性を劣化させることなく保護膜が施されたＲ－Ｆｅ－Ｂ系希土類永久磁石の耐蝕性を向上する。

【解決手段】　Ｒ：２７．０～３２．０ｗｔ％（ただし、ＲはＹを含む希土類元素の１種又は２種以上）、Ｂ：０．５～２．０ｗｔ％、Ｏ：２５００ｐｐｍ以下、Ｃ：１５００ｐｐｍ以下、Ｎ：２００～１５００ｐｐｍ、残部実質的にＦｅからなる組成を有する焼結体からなり、その表層部に１０００ｐｐｍ以上の水素濃度を有する厚さが３００μｍ未満（ゼロを含まず）の水素高濃度層を形成する。

【選択図】　　なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願２００３－１８５１２０
受付番号	５０３０１０７８９１２
書類名	特許願
担当官	小野寺　光子　　１７２１
作成日	平成１５年　７月　３日

＜認定情報・付加情報＞

【特許出願人】

【識別番号】	000003067
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋１丁目１３番１号
【氏名又は名称】	ＴＤＫ株式会社

【代理人】　申請人

【識別番号】	100100077
【住所又は居所】	東京都千代田区岩本町１丁目４番３号　ＫＭビル８階　大場国際特許事務所
【氏名又は名称】	大場　充

特願２００３－１８５１２０

出願人履歴情報

識別番号　［０００００３０６７］

１．変更年月日　１９９０年　８月３０日
［変更理由］　新規登録
住　所　東京都中央区日本橋１丁目１３番１号
氏　名　ティーディーケイ株式会社

２．変更年月日　２００３年　６月２７日
［変更理由］　名称変更
住　所　東京都中央区日本橋１丁目１３番１号
氏　名　ＴＤＫ株式会社